

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. November 2001 (15.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/85111 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 7/13**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/02684**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. März 2001 (09.03.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
100 22 743.0 10. Mai 2000 (10.05.2000) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **JAVET, Manuela**  
[DE/CH]; Chemin de la Combetta 21, CH-1723 Marly  
(CH). **MUELLER, Catherine** [CH/CH]; Rte. du Confin  
23, CH-1723 Marly (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,  
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

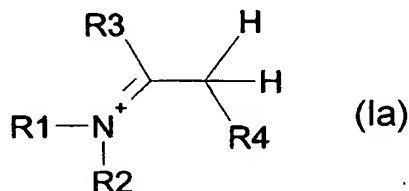
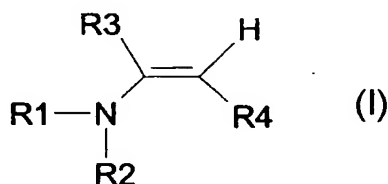
**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AGENT FOR COLORING FIBERS

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUR FÄRBUNG VON FASERN



(57) Abstract: The invention relates to an agent for coloring fibers, especially hair, which is prepared before use by mixing an acidic component (A1), which contains at least one enamine of formula (I) or its acid addition salt of formula (Ia), with an alkaline component (A2), which contains at least one carbonyl compound and at least one primary amine. The invention also relates to a method for temporarily coloring fibers according to which the coloring obtained by using said coloring agent is removed at any time by means of a decolorizing agent that contains sulfite.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur Färbung von Fasern, insbesondere Haaren, welches vor der Anwendung durch Vermischen einer sauren, mindestens ein Enamin der Formel (I) oder dessen Säureadditionssalz der Formel (Ia) enthaltenden Komponente (A1) (I) (Ia) mit einer alkalischen, mindestens eine Carbonylverbindung und mindestens ein primäres Amin enthaltenden Komponente (A2) hergestellt wird; sowie ein Verfahren zum temporären Färben von Fasern, bei dem die mit dem vorgenannten Färbemittel erhaltene Färbung zu einem beliebigen Zeitpunkt durch ein sulfithaltiges Entfärbemittel wieder entfernt wird.

WO 01/85111 A1



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## **B e s c h r e i b u n g**

### **Mittel zur Färbung von Fasern**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur Färbung von Fasern, insbesondere von menschlichen Haaren, wobei -falls gewünscht- die erhaltene Färbung zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt auch wieder schonend entfärbt werden kann.

Haarfärbemittel werden je nach zu färbender Ausgangshaarfarbe und gewünschtem Endresultat hauptsächlich in den Bereich der Oxidationsfärbemittel oder der Tönungen unterteilt. Oxidationshaarfarben eignen sich hervorragend für die Abdeckung von höheren Grauanteilen, hierbei werden die bei einem Grauanteil von bis zu 50 % verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als oxidative Tönungen bezeichnet, während die bei einem Grauanteil von über 50 % oder zum "Hellerfärben" verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als sogenannte oxidative Farben bezeichnet werden. Direktziehende Farbstoffe sind hauptsächlich in nicht-oxidativen Färbemitteln (sogenannten Tönungsmitteln) enthalten. Einige direktziehende Farbstoffe wie z. B. die Nitrofarbstoffe, können aufgrund ihrer geringen Größe in das Haar eindringen und es - zumindestens in den äußeren Bereichen - direkt anfärben. Derartige Tönungen sind sehr haarschonend und überstehen in der Regel 6 bis 8 Haarwäschen und ermöglichen eine Grauabdeckung von etwa 20 %.

Im allgemeinen waschen sich direktziehende und oxidative Tönungen nach einigen Haarwäschen heraus. Die Zeitdauer hängt u. a. sehr stark von der Haarstruktur und der verwendeten Nuance ab. Oxidative Farben

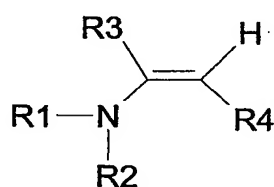
können teilweise mit der Zeit verblassen, verbleiben aber in der Regel bis zum nächsten Haarschnitt im Haar. Eine jederzeit mögliche Entfernung der Haarfärbung kann jedoch dann wünschenswert sein, wenn man eine besondere Farbe nur für einen bestimmten Zeitraum tragen will, oder eine Färbung dem Anwender nicht gefällt. Ebenso kann im Falle der Haarfärbung bei Erstverwendern die Möglichkeit einer schonenden und vollständigen Entfernung der Färbung die Angst vor einer zu drastischen Farbveränderung vermindern („Färbung auf Probe“).

Aus der DE-OS 197 17 281 ist die Verwendung einer Kombination von Benzylidenketonen und Aminen und/oder Hydroxyverbindungen und/oder CH-aciden Verbindungen zur Färbung von Haaren ohne Zusatz von Oxidationsmitteln bekannt. Ebenfalls ist es aus der DE-GM 299 08 464 bekannt, dass Haare durch eine Kombination von bestimmten 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumsalzen und Carbonylverbindungen auch ohne den Zusatz von Oxidationsmitteln dauerhaft gefärbt werden können.

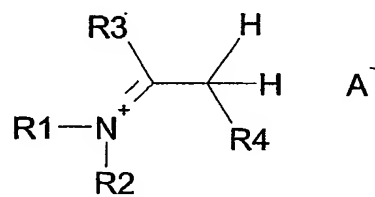
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Färbemittel zur Verfügung zu stellen, das eine sehr hohe Lagerstabilität aufweist und sowohl auch ohne die Verwendung eines Oxidationsmittels eine schonende und dauerhafte Färbung der Fasern als auch eine schonende und vollständige Entfernung dieser Färbung zu jedem beliebigen Zeitpunkt ermöglicht.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass diese Aufgabe durch die Verwendung eines durch Vermischen einer ein Enamin enthaltenden Komponente mit einer eine Carbonylverbindung und ein primäres Amin enthaltenden Komponente erhältlichen Mittels gelöst werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur Färbung von Fasern (A), wie zum Beispiel Wolle, Seide, Baumwolle oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches durch Vermischen zweier Komponenten (A1) und (A2) hergestellt wird und dadurch gekennzeichnet ist, dass die Komponente (A1) einen sauren pH-Wert aufweist und mindestens ein Enamin der Formel (I) oder dessen Säureadditionssalz der Formel (Ia) enthält,



(I)



(Ia)

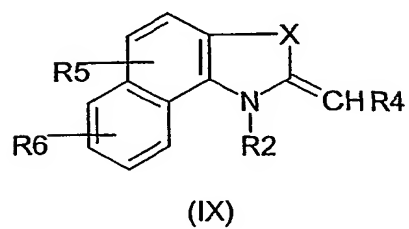
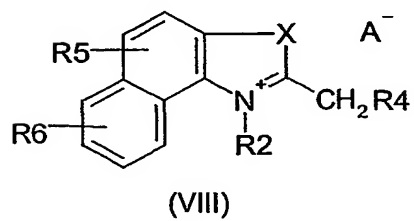
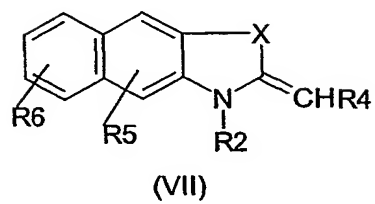
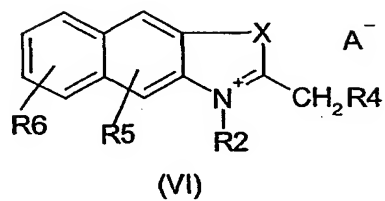
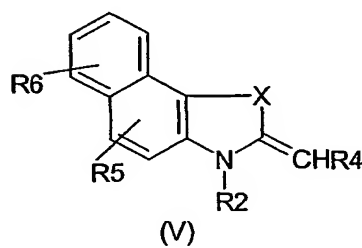
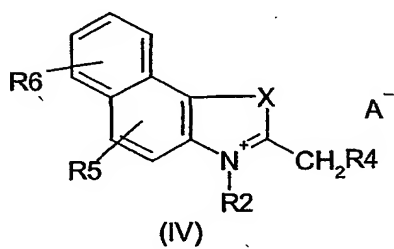
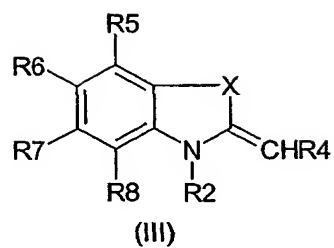
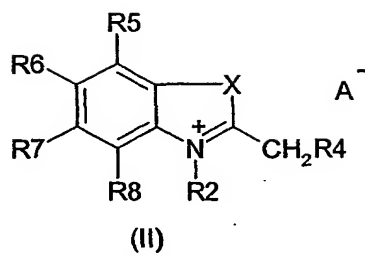
wobei gilt: **R1** gleich einem ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest, insbesondere einem unsubstituierten 5- gliedrigen oder 6-gliedrigen Arylrest (vorzugsweise einem Phenylrest), einem unsubstituierten 5-gliedrigen oder 6-gliedrigen Heterozyklus (vorzugsweise einem Pyridylrest oder Naphthylrest), einem mit einer C1- bis C4-Alkylgruppe, einer C1- bis C4-Hydroxyalkylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Methoxygruppe, einer Dialkylaminogruppe oder einer Halogengruppe (F, Cl, Br, J) substituierten 5-gliedrigen oder 6-gliedrigen Arylrest (vorzugsweise einem substituierten Phenylrest), oder einem mit einer C1- bis C4-Alkylgruppe, einer C1-bis C4-Hydroxyalkylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Methoxygruppe, einer Dialkylaminogruppe oder einer Halogengruppe (F, Cl, Br, J)substituierten 5- gliedrigen oder 6-gliedrigen Heterozyklus (vorzugsweise einem substituierten Pyridylrest oder einem Naphthylrest); **R2** gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-

Hydroxyalkylgruppe oder einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe, wobei jeweils zwischen den C-Atomen der Alkylkette Sauerstoffatome sitzen können; **R3** gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylengruppe, einer C1- bis C8-Alkoxyalkylen-  
gruppe, einem Sauerstoffatom, einem Schwefelatom, einer -NH-Gruppe oder einer -NR-Gruppe, mit R gleich einer Alkylgruppe, einer Alkoxyalkyl-  
gruppe, einer Hydroxyalkylgruppe oder Wasserstoff; wobei die Reste **R1** und **R3** gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Enamingrundstruktur eine zyklische Verbindung bilden können, und **R4** gleich Wasserstoff, einer geradkettigen C1- bis C4-Alkylgruppe oder einer verzweigten C1- bis C4-Alkylgruppe; **A<sup>-</sup>** gleich dem Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist;  
und die Komponente (**A2**) einen alkalischen pH-Wert aufweist und mindestens eine Carbonylverbindung und mindestens ein primäres Amin enthält.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen die Reste **R1** und **R3** gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Enamingrundstruktur eine zyklische Verbindung bilden, wobei vorzugsweise **R3** am aromatischen Rest **R1** mit dem Kohlenstoff verbunden ist, der in ortho-Stellung zum Enamin-substituierten Kohlenstoff steht.

Besonders bevorzugt sind die folgenden Enamine der Formeln (II) bis (IX), in denen X gleich einem mit zwei C1- bis C4-Alkylgruppen, welche gleich oder verschieden sein können, (insbesondere 2 Methylgruppen) substituierten C-Atom, einem mit einer C1- bis C4-Alkylgruppe und einer

Hydroxygruppe substituierten C-Atom, einem Schwefelatom, einem alkylierten Stickstoffatom, einem nichtalkylierten Stickstoffatom oder einem Sauerstoffatom ist; und **R2** gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Hydroxyalkylgruppe, oder einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe ist, wobei jeweils zwischen den C-Atomen der Alkylkette Sauerstoffatome sitzen können; **R4** gleich Wasserstoff, einer geradkettigen C1- bis C4-Alkylgruppe oder einer verzweigten C1- bis C4-Alkylgruppe ist; **R5, R6, R7 und R8** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C4-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C4-Hydroxyalkylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Methoxygruppe, einer Aminogruppe, einer Monoalkylaminogruppe, einer Dialkylaminogruppe, einer Benzylgruppe oder einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) sind; und **A** gleich Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat, Monomethylsulfat, Hexafluorophosphat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat, Tetraphenylborat, Formiat, Acetat oder Propionat ist, wobei das Chloridion, das Tetrafluoroboration, das Acetation und das Hydrogensulfation besonders bevorzugt sind.





Unter den Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) sind insbesondere die folgenden Verbindungen zu nennen: 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 1,3,3,4-Tetramethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 1,3,3,5-Tetramethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 1,3,3,6-Tetramethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 1,3,3,7-Tetramethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 1,3,3,6,7-Pentamethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 1,3,3,5,7-Pentamethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 1,3,3,4,7-Pentamethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 5-Chloro-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 5-Fluoro-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 5-Isopropyl-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 5-Hydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 5-Amino-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 6-Hydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 6-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 5-Methoxy-6-amino-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 5,6-Dihydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 5,6-Dimethoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 4,5-Dihydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 5,7-Dihydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 5-Amino-6-methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 5-Amino-7-hydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 5-Hydroxy-7-amino-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 1-(2'-Hydroxyethyl)-3,3-dimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salze, 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-3H-benz[e]indol sowie dessen Salze und N-Ethyl-2-methylen-benzthiazol sowie dessen

Salze; wobei das 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-chlorid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-bromid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-jodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-sulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hydrogensulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methylsulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hexafluorophosphat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hexafluoro-antimonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-tetrafluorborat, 1,2,3,3,5-Pentamethyl-3H-indolium-jodid, 1,2,3,3,7-Pentamethyl-3H-indolium-tetrafluorborat, 1,2,3,3,6,7-Hexamethyl-3H-indolium-tetrafluorborat, 1,2,3,3,5,7-Hexamethyl-3H-indolium-tetrafluorborat, 1,2,3,3,4,7-Hexamethyl-3H-indolium-tetrafluorborat, 5-Chloro-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-jodid, 5-Fluoro-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-jodid, 5-Isopropyl-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-jodid, 5-Methoxy-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-jodid, 5-Hydroxy-1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-jodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-benz[e]indolium-chlorid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-benz[e]indolium-bromid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-benz[e]indolium-jodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-benz[e]indolium-sulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-benz[e]indolium-hexafluorophosphat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-benz[e]indolium-methylsulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-benz[e]indolium-hexafluorantimonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-benz[e]indolium-tetrafluorborat, 1,2-Dimethyl-benzthiazolium-jodid und N-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium-jodid besonders bevorzugt sind.

Als für die Verwendung in der Komponente (A1) geeignete Carbonylverbindungen sind insbesondere die folgenden Aldehyde zu nennen: 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin), 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd (Isovanillin), 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd,

4-Hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Methyl-5-imidazol-carboxaldehyd, 4-Dimethylamino-zimtaldehyd, 4-Hydroxy-2-methoxy-benzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxy-benzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphth-aldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd, 4'-Hydroxy-biphenyl-1-carbaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxy-benzaldehyd, 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, Indol-3-carbaldehyd, Benzol-1,4-dicarb-aldehyd, 4-Ethoxybenzaldehyd, 2-Methyl-1,4-naphthochinon, 4-Carboxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-zimtaldehyd, 3-Methoxy-4-(1-pyrrolidiny)-benzaldehyd, 4-Diethylamino-3-methoxybenzaldehyd, 1,2-Phthaldialdehyd, Pyrrol-2-aldehyd, Thiophen-2-aldehyd, Thiophen-3-aldehyd, Chromone-3-carboxaldehyd, 6-Methyl-4-oxo-1(4H)-benzopyran-3-carbaldehyd, N-Methylpyrrol-2-aldehyd, 5-Methylfurfural, 6-Hydroxychromen-3-carboxaldehyd, 6-Methylindol-3-carboxaldehyd, 4-Dibutylamino-benzaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 4-Diethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxy-5-hydroxybenzaldehyd, 5-(4-(Diethylamino)phenyl)-2,4-pentadienal, 2,3-Thiophendicarbox-aldehyd, 2,5-Thiophendicarboxaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd und 4-Nitrobenzaldehyd.

Als für die Verwendung in der Komponente (A1) geeignete primären Amine sind insbesondere die folgenden Verbindungen zu nennen: Alkanolamine, wie zum Beispiel Monoethanolamin, 1-Amino-2-propanol oder 3-Amino-1-propanol, oder aromatische Amine, wie zum Beispiel 1,4-Diamino-benzol, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)-amino]-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)-amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4 aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol,

1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin oder deren Salze, oder Aminosäuren, wie zum Beispiel Arginin, Lysin, Tyrosin, Histidin, Phenylalanin oder Tryptophan.

Die Enamine der Formeln (I) bis (IX), die Carbonylverbindungen sowie die primären Amine sind in der gebrauchsfertigen Komponente (A) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Die Zubereitungsform für die Komponenten (A1) und (A2) sowie des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion sein. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Enamine der Formel (I) beziehungsweise der Carbonylverbindungen/Amine mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche in Färbemitteln verwendete Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen, Gelen oder Aerosolschäumen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propandiol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbereitungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel gegebenenfalls zusätzlich übliche, physiologisch unbedenkliche, direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe und Triphenylmethanfarbstoffe enthalten.

Diese direktziehenden Farbstoffe können in der Komponente (A1) und/oder der Komponente (A2) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,02 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, eingesetzt werden, wobei die Gesamtmenge an direktziehenden Farbstoffen in dem durch Vermischen der Komponenten (A1) und (A2) erhaltenen gebrauchsfertigen Färbemittel etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, beträgt.

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) beträgt in der Regel 3 bis 12, vorzugsweise etwa 6 bis 11, wobei sich der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) bei der Mischung der sauer eingestellten Komponente (A1) mit der alkalisch eingestellten Komponente (A2) auf einen Wert einstellt, der durch die Säuremenge in der Komponente (A1) und die Alkalimenge in der Komponente (A2) sowie durch das Mischungsverhältnis dieser beiden Komponenten beeinflusst wird.

Die Komponente (A1) weist vorzugsweise einen pH-Wert von etwa 1 bis 4,5, insbesondere 1,5 bis 3, auf, während die Komponente (A2) vorzugsweise einen pH-Wert von etwa 7,5 bis 12, insbesondere 8 bis 11, aufweist.

Zur Einstellung des für die Färbung gewünschten pH-Wertes der Komponenten (A1) und (A2) sowie des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) können -falls erforderlich- alkalisierende Mittel, wie zum Beispiel Alkanolamine, Alkylamine, Alkalihydroxide oder Ammoniumhydroxid und Alkalicarbonate oder Ammoniumcarbonate, oder Säuren, wie zum Beispiel

Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure oder Borsäure, verwendet werden.

Das gebrauchsfertige Färbemittel wird unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der Komponenten (A1) und (A2) hergestellt und sodann auf die Faser, insbesondere menschliche Haare, aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe läßt man diese Mischung 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von etwa 20 bis 50 °C, insbesondere bei 30 bis 40 °C einwirken. Anschließend wird die Faser mit Wasser gespült und gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mehrkomponenten-Kit, bestehend aus einem Mittel der Komponente (A1), einem Mittel der Komponente (A2), sowie gegebenenfalls einem Mittel zur Einstellung des pH-Wertes. Selbstverständlich können auch die Mittel der Komponenten (A1) und (A2) aus mehreren Einzelkomponenten bestehen, welche erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander vermischt werden. Besonders bevorzugt ist jedoch ein 2-Komponenten-Kit, bestehend aus einem Mittel der Komponente (A1) und einem Mittel der Komponente (A2).

Das erfindungsgemässe Färbemittel ist sehr lagerstabil und ermöglicht eine schonende, gleichmässige und dauerhafte Färbung der Fasern, insbesondere von Keratinfasern, wie zum Beispiel menschlichen Haaren, wobei die erhaltene Färbung nicht nachdunkelt. Überraschenderweise können diese Färbungen zu einem beliebigen Zeitpunkt durch Sulfite auf einfache und schonende Weise wieder entfernt werden.



Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum temporären Färben von Fasern, bei dem die Faser zunächst mit dem erfindungsgemässen Färbemittel (A) gefärbt wird, und die Färbung zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt mit einem als entfärbendes Agens mindestens ein Sulfit enthaltenden Entfärbemittel wieder entfernt wird; sowie ein Mehrkomponenten-Kit zum Färben und späteren Entfärben von Fasern, enthaltend das erfindungsgemässe Färbemittel (A) sowie ein sulfithaltiges Entfärbemittel (B).

Als Sulfit können beispielsweise Ammoniumsulfit, Alkalisulfite oder Erdalkalisulfite verwendet werden, wobei Natriumsulfit und Ammoniumsulfit besonders bevorzugt sind. Die Gesamtmenge an Sulfiten in dem Entfärbemittel beträgt etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 5 Gewichtsprozent.

Das Entfärbemittel kann als wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, als Gel, Creme, Emulsion oder Schaum vorliegen, wobei das Entfärbemittel sowohl in Form eines Einkomponentenpräparats als auch in Form eines Mehrkomponentenpräparates konfektioniert sein kann. Das Entfärbemittel kann neben der Pulverform zum Schutz vor Staubbildung auch als Tablette - auch Brausetablette - oder Granulat konfektioniert sein. Hieraus wird dann vor der Anwendung mit kaltem oder warmem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer der nachfolgend genannten Hilfsmittel, das Entfärbemittel hergestellt. Es ist jedoch auch möglich, daß diese Hilfsmittel (sofern sie in fester Form vorliegen) bereits in dem Entfärbepulver oder Entfärbegranulat beziehungsweise der Brausetablette enthalten sind. Durch Benetzung des

Pulvers durch Öle oder Wachse kann zusätzlich die Staubbildung vermindert werden.

Das Entfärbemittel kann zusätzliche Hilfsmittel, wie zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol, Glykolether oder Glykole wie Glycerin und insbesondere 1,2-Propandiol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain, enthalten.

Der pH-Wert des Entfärbemittels beträgt etwa 3 bis 8, insbesondere 4 bis 7. Erforderlichenfalls kann der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von geeigneten Säuren, beispielsweise  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren wie Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Glycolsäure Salicylsäure, Glutathion oder Gluconsäurelacton, oder aber alkalisierenden Mitteln wie Alkanolaminen, Alkylaminen, Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxid, Alkalicarbonaten, Ammoniumcarbonaten oder Alkaliphosphaten, eingestellt werden.

Zur Entfärbung der mit dem erfindungsgemässen Mittel gefärbten Faser wird das Entfärbemittel auf die Faser aufgetragen und bei etwa 20 bis 50 °C für einen Zeitraum von etwa 5 bis 60 Minuten, insbesondere 15 bis 30 Minuten, einwirken gelassen. Nach Beendigung der Einwirkungszeit des Entfärbemittels wird das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und abschliessend getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

## B e i s p i e l e

### Beispiele 1.1 bis 1.35:    **Haarfärbemittel**

#### **Komponente (A1)**

Verbindung der Formel (I)	gemäß Tabelle 1
6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure	0,3 g
Cetylstearylalkohol	12,0 g
Laurylethersulfat, 28%ige wässrige Lösung	10,0 g
Ethanol	23,0 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,0 g

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat und 95 % des Wassers werden auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird die Verbindung der Formel (I) zusammen mit dem Ethanol, dem restlichen Wasser und der 6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure zugegeben.

#### **Komponente (A2)**

Aldehydverbindung	gemäß Tabelle 1
primäres Amin	gemäß Tabelle 1
Cetylstearylalkohol	12,0 g
Laurylethersulfat, 28%ige wässrige Lösung	10,0 g
Ethanol	23,0 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,0 g

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat und 95 % des Wassers werden auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen

Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird der Aldehyd zusammen mit dem Ethanol und dem restlichen Wasser zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit dem jeweiligen primären Amin, gegebenenfalls unter Zusatz von 10 %iger Natronlauge, auf den jeweils in Tabelle 1 angegebenen pH-Wert eingestellt.

Die Komponente (A1) und die Komponente (A2) werden im Verhältnis 1:1 miteinander vermischt. Das so erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf das Haar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, anschließend mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Das Haar kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt (beispielsweise nach mehreren Tagen oder Wochen) mit einer 5 %igen Natriumsulfit-Lösung (pH = 5) innerhalb von 20 Minuten bei 40 °C wieder vollständig entfärbt werden.

Die Färbe- und Entfärbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Die in den vorliegenden Beispielen angegebenen  $L^*a^*b^*$ -Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt. Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbtintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprozent dar.

Tabelle 1:

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte			Farbton Nach Ent- färbung
			L	a	b	
1.1	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hydrogensulfat: 3,13 g;	intensiv	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40	weiss
	(A2) 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd: 1,76 g und Monoethanolamin bis pH 9,6	rot	Nach dem Färben:	+27,42; +58,13;	+13,45	
	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-chlorid: 2,42 g;	intensiv	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40	
	(A2) 4-Hydroxybenzaldehyd: 1,43 g und Monethanolamin bis pH 9,6	orange	Nach dem Färben:	+45,09; +72,03;	+45,34	
1.2						

**Tabelle 1: (Fortsetzung)**

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte			Farbton Nach Ent- färbung
			L	a	b	
1.3	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H- indolium-chlorid 2,42 g;		unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40			
	(A2) 3-Hydroxy-4-methoxy- benzaldehyd: 1,76 g und Monoethanolamin bis pH 9,6	intensiv gelb	Nach dem Färben: +57,17; +37,79; +65,95			weiss
1.4	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H- indolium-hydrosulfat: 3,13 g;		unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40			
	(A2) 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy- benzaldehyd: 2,10 g und Monoethanolamin bis pH 9,5	intensiv violett	Nach dem Färben: +21,74; +45,39; +0,74			weiss



Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte			Farbton Nach Ent- färbung
			L	a	b	
1.5	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hydrogensulfat: 3,13 g;	intensiv	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40	weiss
	(A2) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd: 1,59 g und Monoethanolamin bis pH 9,5	weinrot	Nach dem Färben: +21,27;	+29,77;	+4,68	
1.6	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hydrogensulfat: 3,13 g;	intensiv	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40	schwach
	(A2) 4-Dimethylaminobenzaldehyd: 1,72 g und Monoethanolamin bis pH 10,8	rosa	Nach dem Färben: +37,10;	+77,63;	+4,80	rosa

**Tabelle 1: (Fortsetzung)**

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte			Farbton Nach Ent- färbung
			L	a	b	
1.7	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H- indolium-hydrogensulfat: 3,13 g;		unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40	
	(A2) 4-Dimethylaminozimaldehyd: 2,02 g und Monoethanolamin bis pH 11,1	grün	Nach dem Färben: +23,71;	-0,91;	+10,19	
	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H- indolium-hydrogensulfat: 3,13 g;		unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40	
1.8	(A2) 4-Carboxybenzaldehyd: 1,73 g und Monoethanolamin bis pH 9,6	gelb	Nach dem Färben: +77,75;	+5,18;	+62,84	weiss

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte			Farbton Nach Ent- färbung
			L	a	b	
1.9	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hydrogensulfat: 3,13 g;					
	(A2) 4-Hydroxy-3-methoxy-zimtaldehyd: 2,06 g und Monoethanolamin bis pH 9,6	rötlich-braun				
	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hydrogensulfat: 3,13 g;					
1.10	(A2) 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd: 1,78 g und Monoethanolamin bis pH 9,76	rostrot				

unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40

Nach dem Färben: +20,24; +9,22; +3,82

unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40

Nach dem Färben: +30,92; +42,44; +16,79 weiss

**Tabelle 1: (Fortsetzung)**

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte			Farbton nach Entfärbung
			L	a	b	
1.11	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hydrogensulfat: 3,13 g;					
	(A2) 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd: 1,78 g und Monoethanolamin bis pH 9,6	dunkel violett	unbehandelte Haare: +83,30; Nach dem Färben: +18,83;	-0,48; +16,73;	+10,40 +0,33	weiss
1.12	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hydrogensulfat: 3,13 g;					
	(A2) 4-Methylimidazo-5-carboxaldehyd: 1,27 g und Monoethanolamin bis pH 10,7	intensiv gelb	unbehandelte Haare: +83,30; Nach dem Färben: +75,19;	-0,48; +11,17;	+10,40 +95,17	weiss

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte			Farbton Nach Ent- färbung
			L	a	b	
1.13	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hydrogensulfat: 3,13 g;					
	(A2) 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd: 1,72 g und					
	Monoethanolamin bis pH 10,8	pink	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40	
1.14	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hydrogensulfat: 3,13 g;					
	(A2) 4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd: 1,75 g und					
	Monoethanolamin bis pH 10,1	intensiv orange	Nach dem Färben: +39,14;	+66,62;	+35,19	weiss

**Tabelle 1: (Fortsetzung)**

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte			Farbton Nach Ent- färbung
			L	a	b	
1.15	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H- indolium-hydrogensulfat: 3,13 g;					
	(A2) 3,5-Dimethyl-4-hydroxy- benzaldehyd: 1,73 g und Monoethanolamin bis pH 9,6	intensiv orange-rot	unbehandelte Haare: +83,30; Nach dem Färben: +34,02;	-0,48; +68,43;	+10,40 +24,74	weiss
	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H- indolium-hydrogensulfat: 3,13 g;					
	(A2) 4-Hydroxy-3-methoxy- benzaldehyd: 1,76 g und 1-Amino-2-propanol bis pH 9,6	intensiv rot	unbehandelte Haare: +83,30; Nach dem Färben: +28,20;	-0,48; +61,81;	+10,40 +15,57	weiss



Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte		
			L	a	b
1.17	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-hydrogensulfat: 3,13 g;				
	(A2) 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd: 1,76 g und 3-Amino-1-propanol bis pH 9,6	unbehandelte Haare: +83,30; intensiv rot	-0,48;	-0,48;	+10,40
		Nach dem Färben:	+29,29;	+62,30;	+16,76
1.18	(A1) 3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-jodid: 3,52 g;				
	(A2) 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd: 1,76 g und Monoethanolamin bis pH 9,3	unbehandelte Haare: +83,30; intensiv rot	-0,48;	-0,48;	+10,40
		Nach dem Färben:	+26,20;	+53,73;	+14,67

**Tabelle 1: (Fortsetzung)**

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte			Farbton
			L	a	b	
1.19	(A1) 3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium- jodid: 3,52 g;					
	(A2) 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd:	intensiv gelb				
	1,76 g und Monoethanolamin bis pH 9,0		unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40	
1.20	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium- hydrogensulfat: 3,13 g;		Nach dem Färben: +61,32;	+23,05;	+66,21	
	(A2) 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd:	dunkel				
	1,76 g und 1,4-Diamino-2-methylbenzol:	rot	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40	
	2,80 g und NaOH (10 %ig) bis pH 10		Nach dem Färben: +25,54;	+50,26;	+11,63	



Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte		
			L	a	b
1.21	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium- hydrogensulfat: 3,13 g;	intensiv rot	unbehandelte Haare:	+83,30;	-0,48; +10,40
	(A2) 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd: 1,76 g und 4-Amino-3-methylphenol: 1,75 g und NaOH (10 %ig) bis pH 10		Nach dem Färben:	+24,76;	+49,52; +11,57
1.22	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium- hydrogensulfat: 3,13 g;	dunkel rot	unbehandelte Haare:	+83,30;	-0,48; +10,40
	(A2) 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd: 1,76 g und 1,4-Diamino-2(2-hydroxyethyl)- benzol: 3,2 g und NaOH (10 %ig) bis pH 10		Nach dem Färben:	+25,54;	+48,80; +12,10

**Tabelle 1: (Fortsetzung)**

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte		
			L	a	b
1.23	(A1) 3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium- jodid: 3,52 g;				
	(A2) 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd: 1,76 g und 2-Amino-5-methylphenol: 1,6 g und NaOH (10 %ig) bis pH 10	intensiv rot	unbehandelte Haare: +83,30; Nach dem Färben: +24,31;	-0,48; +50,43;	+10,40 +10,58
1.24	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium- hydrogensulfat: 3,13 g;				
	(A2) 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd: 1,76 g und L-Arginin bis pH 9,2	Intensiv rot	unbehandelte Haare: +83,30; Nach dem Färben: +28,29;	-0,48; +61,89;	+10,40 +14,20

**Tabelle 1: (Fortsetzung)**

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte		
			L	a	b
<b>1.25</b>	(A1) 3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium- jodid: 3,52 g;				
	(A2) 3-Hydroxy-4-methoxy- benzaldehyd: 1,76 g und L-Lysin 1,86 g und NaOH (10 %ig) bis pH 10	intensiv rot	unbehandelte Haare: +83,30; Nach dem Färben: +27,40;	-0,48; +58,53;	+10,40 +13,81
<b>1.26</b>	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium- hydrogensulfat: 3,13 g;				
	(A2) 3-Hydroxy-4-methoxy- benzaldehyd: 1,76 g und L-Arginin 2,21 g und NaOH (10 %ig) bis pH 10	Intensiv rot	unbehandelte Haare: +83,30; Nach dem Färben: +26,39;	-0,48; +59,19;	+10,40 +14,41

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte		
			L	a	b
1.27	(A1) 3-Ethyl-2-methyl-benzothiazolium- jodid: 3,52 g;				
	(A2) 3-Hydroxy-4-methoxy- benzaldehyd: 1,76 g und L-Histidin 1,97 g und NaOH (10 %ig) bis pH 9,5	intensiv rot	unbehandelte Haare: +83,30; Nach dem Färben: +26,41;	-0,48; +55,93;	+10,40; +11,78
1.28	(A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium- hydrogensulfat: 3,13 g;				
	(A2) 3-Hydroxy-4-methoxy- benzaldehyd: 1,76 g und L-Tyrosin 2,30 g und NaOH (10 %ig) bis pH 10,5	Intensiv rot	unbehandelte Haare: +83,30; Nach dem Färben: +28,11;	-0,48; +62,16;	+10,40; +14,81

Tabelle 1 (Fortsetzung):

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte			Farbton Nach Ent- färbung
			L	a	b	
1.29	(A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium iodid: 4,08 g; (A2) 3-Hydroxy-4-methoxy- benzaldehyd: 1,76 g und Monoethanolamin bis pH 9,6	intensiv gelb	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +49,28; +44,23; +51,99			weiss
	(A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium chlorid: 3,01 g; (A2) 4-Hydroxybenzaldehyd: 1,43 g und Monoethanolamin bis pH 9,6	intensiv orange	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +33,59; +65,37; +25,68			weiss

Tabelle 1 (Fortsetzung):

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte			Farbton Nach Ent- färbung
			L	a	b	
1.31	(A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium iodid: 4,08 g;	intensiv	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40	
	(A2) 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd: 1,76 g und Monoethanolamin bis pH 9,6	dunkelrot	Nach dem Färben: +22,45;	+47,33;	+4,37	weiss
1.32	(A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium chlorid: 3,01 g;	intensiv	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40	
	(A2) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd: 1,60 g und Monethanolamin bis pH 9,6	rotviolett	Nach dem Färben: +19,91;	+19,53;	-3,91	weiss

Tabelle 1 (Fortsetzung):

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte			Farbton Nach Ent- färbung
			L	a	b	
1.33	(A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium iodid: 4,08 g;	intensiv	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40	
	(A2) 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy- benzaldehyd: 2,10 g und Monoethanolamin bis pH 9,6	blauviolett	Nach dem Färben:	+19,29; +25,78;	-8,10	weiss
	(A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium iodid: 4,08 g;	intensiv	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40	
	(A2) 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd: 1,98 g und Monoethanolamin bis pH 9,5	blau	Nach dem Färben:	+19,76; +7,10;	-7,34	weiss

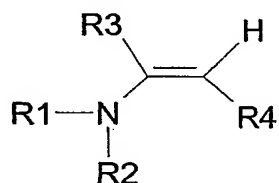
**Tabelle 1 Fortsetzung):**

Nr.	in Komponente (A1) enthaltende Verbindung (I); in Komponente (A2) enthaltende Aldehyd/Amin-Kombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte			Farbton Nach Ent- färbung
			L	a	b	
1.35	(A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium iodid: 4,08 g; (A2) 4-Dimethylaminobenzaldehyd: 1,72 g und Monoethanolamin bis pH 10,0	intensiv rosa	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +31,74; +65,82; -15,24			weiss

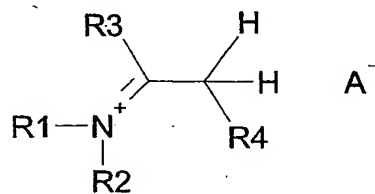


## Patentansprüche

1. Mittel zur Färbung von Fasern (A), insbesondere menschlichen Haaren, welches durch Vermischen einer ein Enamin enthaltenden Komponente (A1) und einer eine Carbonylverbindung und ein primäres Amin enthaltenden Komponente (A2) hergestellt wird und dadurch gekennzeichnet ist, dass die Komponente (A1) einen sauren pH-Wert aufweist und mindestens ein Enamin der Formel (I) oder dessen Säureadditionssalz der Formel (Ia) enthält,



(I)



(Ia)

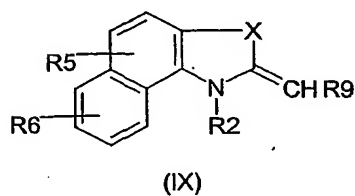
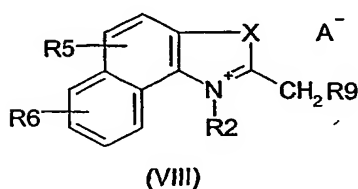
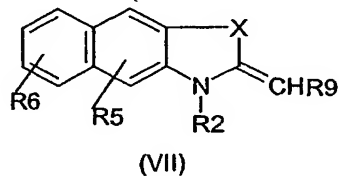
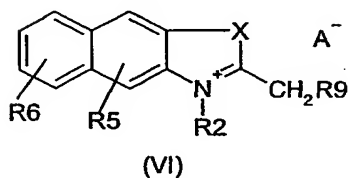
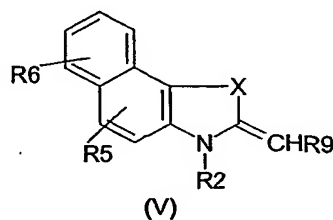
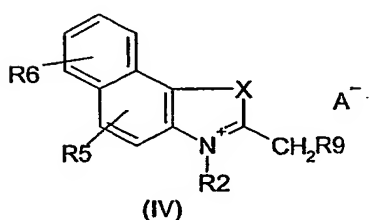
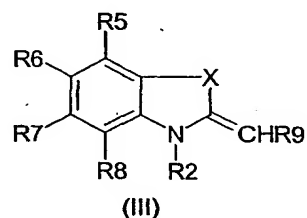
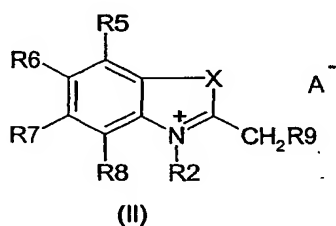
wobei gilt: **R1** gleich einem ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest, insbesondere einem unsubstituierten 5- gliedrigen oder 6-gliedrigen Arylrest, einem unsubstituierten 5-gliedrigen oder 6-gliedrigen Heterozyklus, einem mit einer C1- bis C4-Alkylgruppe, einer C1- bis C4-Hydroxyalkylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Methoxygruppe, einer Dialkylaminogruppe oder einer Halogengruppe substituierten 5-gliedrigen oder 6-gliedrigen Arylrest, oder einem mit einer C1- bis C4-Alkylgruppe, einer C1-bis C4-Hydroxyalkylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Methoxygruppe, einer Dialkylaminogruppe oder einer Halogengruppe substituierten 5- gliedrigen oder 6-gliedrigen Heterozyklus;

**R2** gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Hydroxyalkylgruppe oder einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe, wobei jeweils zwischen den

C-Atomen der Alkylkette Sauerstoffatome sitzen können, und **R3** gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylengruppe, einer C1- bis C8-Alkoxyalkylengruppe, einem Sauerstoffatom, einem Schwefelatom, einer -NH-Gruppe oder einer -NR-Gruppe, mit R gleich einer Alkylgruppe, Alkoxyalkylgruppe, Hydroxyalkylgruppe oder Wasserstoff; wobei die Reste **R1** und **R3** gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Enamingrundstruktur eine zyklische Verbindung bilden können; und **R4** gleich Wasserstoff, einer geradkettigen C1- bis C4-Alkylgruppe oder einer verzweigten C1- bis C4-Alkylgruppe; und **A** gleich dem Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist; und die Komponente (A2) einen alkalischen pH-Wert aufweist und mindestens eine Carbonylverbindung und mindestens ein primäres Amin enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I)/(Ia) ausgewählt ist aus Enaminen der Formeln (II) bis (IX), in denen **X** gleich einem mit zwei C1- bis C4-Alkylgruppen, welche gleich oder verschieden sein können, substituierten C-Atom, einem mit einer C1- bis C4-Alkylgruppe und einer Hydroxygruppe substituierten C-Atom, einem Schwefelatom, einem alkylierten Stickstoffatom, einem nichtalkylierten Stickstoffatom oder einem Sauerstoffatom ist; und **R2** gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Hydroxyalkylgruppe, oder einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe ist, wobei jeweils zwischen den C-Atomen der Alkylkette Sauerstoffatome sitzen können; **R4** gleich Wasserstoff, einer geradkettigen C1- bis C4-Alkylgruppe oder einer verzweigten C1- bis C4-Alkylgruppe ist; **R5**, **R6**, **R7** und

**R8** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C4-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C4-Hydroxyalkylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Methoxygruppe, einer Aminogruppe, einer Monoalkylaminogruppe, einer Dialkylaminogruppe, einer Benzylgruppe oder einem Halogenatom sind;  
**R9** gleich Wasserstoff, einer geradkettigen C1- bis C4-Alkylgruppe oder einer verzweigten C1- bis C4-Alkylgruppe ist; und **A<sup>-</sup>** gleich Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat, Monomethylsulfat, Hexafluorophosphat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat, Tetraphenylborat, Formiat, Acetat oder Propionat ist.



3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formeln (I) bis (IX) ausgewählt ist aus 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 1,3,3,4-Tetramethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 1,3,3,5-Tetramethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 1,3,3,6-Tetramethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 1,3,3,7-Tetramethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 1,3,3,6,7-Pentamethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 1,3,3,5,7-Pentamethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 1,3,3,4,7-Pentamethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 5-Chloro-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 5-Fluoro-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 5-Isopropyl-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 5-Hydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 5-Amino-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 6-Hydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 6-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 5-Methoxy-6-amino-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 5,6-Dihydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 5,6-Dimethoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 4,5-Dihydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 5,7-Dihydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 5-Amino-6-methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 5-Amino-7-hydroxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 5-Hydroxy-7-amino-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 1-(2'-Hydroxyethyl)-3,3-dimethyl-2-methylen-indolin sowie dessen Salzen, 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-3H-benz[e]indol

sowie dessen Salzen und N-Ethyl-2-methylen-benzthiazol sowie dessen Salzen.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonylverbindung ausgewählt ist aus 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Methyl-5-imidazolcarboxaldehyd, 4-Dimethylamino-zimtaldehyd, 4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd, 4'-Hydroxy-biphenyl-1-carbaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, Indol-3-carbaldehyd, Benzol-1,4-dicarbaldehyd, 4-Ethoxybenzaldehyd, 2-Methyl-1,4-naphthochinon, 4-Carboxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-zimtaldehyd, 3-Methoxy-4-(1-pyrrolidiny)-benzaldehyd, 4-Diethylamino-3-methoxybenzaldehyd, 1,2-Phthaldialdehyd, Pyrrol-2-aldehyd, Thiophen-2-aldehyd, Thiophen-3-aldehyd, Chromone-3-carboxaldehyd, 6-Methyl-4-oxo-1(4H)-benzopyran-3-carbaldehyd, N-Methylpyrrol-2-aldehyd, 5-Methylfurfural, 6-Hydroxychromen-3-carboxaldehyd, 6-Methylindol-3-carboxaldehyd, 4-Dibutylaminobenzaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 4-Diethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxy-5-hydroxybenzaldehyd, 5-(4-(Diethylamino)-

phenyl)-2,4-pentadienal, 2,3-Thiophendicarbox-aldehyd, 2,5-Thiophendicarboxaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitro-benzaldehyd und 4-Nitrobenzaldehyd.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das primäre Amin ausgewählt ist aus Alkanolaminen, aromatischen Aminen und Aminosäuren.

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das primäre Amin ausgewählt ist aus Monoethanolamin, Isopropanolamin, 1-Amino-2-propanol, 3-Amino-1-propanol und Arginin.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A1) einen pH-Wert von 1 bis 4,5 hat.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A2) einen pH-Wert von 7,5 bis 12 hat.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es die Verbindungen der Formel (I) bis (IX), die Carbonylverbindungen und die Amine, bezogen auf die gebrauchsfertige Zubereitung, jeweils in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthält.

10. Verfahren zur temporären Färbung von Fasern, insbesondere Haaren, bei dem die Faser mit einem Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 gefärbt wird und zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt wieder

entfärbt wird, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Entfärbung eine sulfithaltige Zubereitung für eine Dauer von 5 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C auf die gefärbte Faser einwirken läßt.

11. Mehrkomponenten-Kit, bestehend aus einer ein Enamin der Formel (I) enthaltenden Komponente (A1) und einer eine Carbonylverbindung und ein primäres Amin enthaltenden Komponente (A2).

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 528 590 A (BASF AG) 11 October 1978 (1978-10-11) claim 1	1
A	EP 0 847 749 A (L'OREAL) 17 June 1998 (1998-06-17) claim 1	1
A,P	FR 2 787 707 A (L'OREAL) 30 June 2000 (2000-06-30) the whole document	1
A,P	DE 198 56 342 A (WELLA AG) 8 June 2000 (2000-06-08) claim 1; example 1.7	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 August 2001

Date of mailing of the international search report

12/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter al Application No

PCT/EP 01/02684

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1528590	A	11-10-1978	NONE	
EP 847749	A	17-06-1998	FR 2757053 A	19-06-1998
			CA 2222363 A	12-06-1998
			DE 69700871 D	05-01-2000
			DE 69700871 T	16-03-2000
			ES 2142655 T	16-04-2000
			JP 2996635 B	11-01-2000
			JP 10175831 A	30-06-1998
			US 6077320 A	20-06-2000
FR 2787707	A	30-06-2000	EP 1056434 A	06-12-2000
			WO 0038639 A	06-07-2000
DE 19856342	A	08-06-2000	BR 9907694 A	14-11-2000
			WO 0033799 A	15-06-2000
			EP 1054657 A	29-11-2000

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 528 590 A (BASF AG) 11. Oktober 1978 (1978-10-11) Anspruch 1	1
A	EP 0 847 749 A (L'OREAL) 17. Juni 1998 (1998-06-17) Anspruch 1	1
A,P	FR 2 787 707 A (L'OREAL) 30. Juni 2000 (2000-06-30) das ganze Dokument	1
A,P	DE 198 56 342 A (WELLA AG) 8. Juni 2000 (2000-06-08) Anspruch 1; Beispiel 1.7	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. August 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/09/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glikman, J-F

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern les Aktenzeichen

PCT/EP 01/02684

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamili		Datum der Veröffentlichung
GB 1528590	A	11-10-1978	KEINE		
EP 847749	A	17-06-1998	FR	2757053 A	19-06-1998
			CA	2222363 A	12-06-1998
			DE	69700871 D	05-01-2000
			DE	69700871 T	16-03-2000
			ES	2142655 T	16-04-2000
			JP	2996635 B	11-01-2000
			JP	10175831 A	30-06-1998
			US	6077320 A	20-06-2000
FR 2787707	A	30-06-2000	EP	1056434 A	06-12-2000
			WO	0038639 A	06-07-2000
DE 19856342	A	08-06-2000	BR	9907694 A	14-11-2000
			WO	0033799 A	15-06-2000
			EP	1054657 A	29-11-2000

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**